

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-071551

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

G01N 21/09
G01N 1/00
G01N 1/36
G01N 21/01
G01N 21/05
// G01N 21/27

(21)Application number : 2000-260937

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 30.08.2000

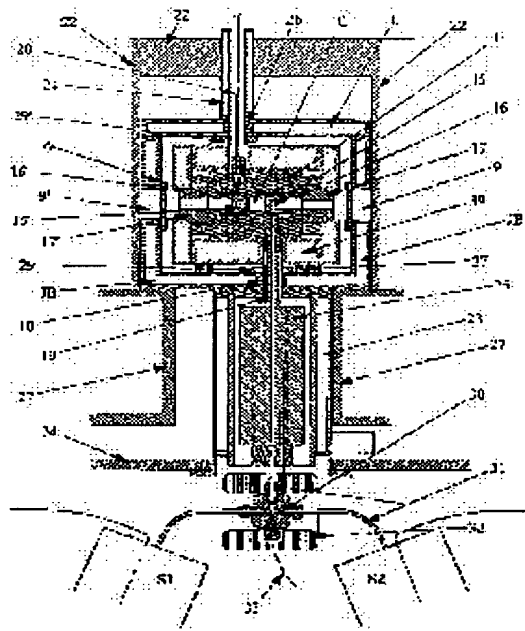
(72)Inventor : AMITA FUJITSUGU
KAJIMOTO OKITSUGU

(54) FLOW TYPE SAMPLE-HOLDING DEVICE ENABLING MEASURING HIGH- TEMPERATURE/HIGH-PRESSURE STATE SAMPLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sample flow type compact high-temperature and high- pressure sample-holding unit which can be set in a commercially available spectrophotometer for room temperatures.

SOLUTION: The compact unit for measuring high-temperature flowing samples enables a spectral measurement for high-temperature and high-pressure samples without applying a thermal effect to an optical system/detecting system of the spectrophotometer for room temperatures by arranging a high-temperature and high-pressure sample cell (R) to which the sample to be measured is injected through a distribution system inside a flowing and liquid-cooled heat-shielding jacket (B).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3534055

[Date of registration] 19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-71551

(P2002-71551A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願公開番号 (参考)
G 0 1 N 21/09		G 0 1 N 21/09	2 G 0 5 7
1/00	1 0 1	1/00	1 0 1 G 2 G 0 5 9
1/36		21/01	C
21/01			Z
			B

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-260937(P2000-260937)

(22) 出願日 平成12年8月30日 (2000.8.30)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 網田 富士嗣

京都府宇治市五ヶ庄芝ノ東20-44

(72) 発明者 梶本 興亜

大阪府豊中市千里園2-1-37

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴規

Fターム(参考) 2G057 AA01 AB01 AB03 AB06 BA01

BB10 EA06 GA01

2G059 AA01 AA05 DD16 EE01 EE12

HH02 HH03 KK10 NN01 NN02

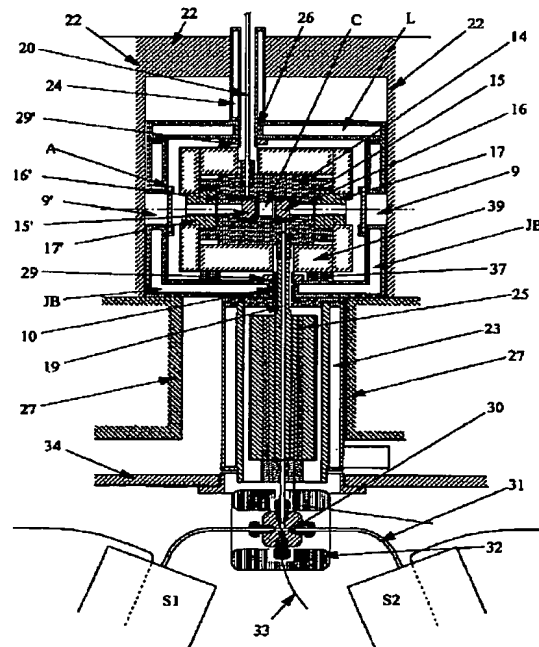
NN04

(54) 【発明の名称】 高温・高圧状態の試料を測定可能とする流通型試料保持装置

(57) 【要約】

【課題】 市販の室温用分光光度計内に配置し得る、試料流通型小型高温高圧試料保持ユニットの提供

【解決手段】 流通系を通して被測定試料が注入される高温高圧試料セル (R) を流通液冷型熱遮断ジャケット (B) 内に配設することによって、高温高圧にされた試料を、室温用分光測定器の光学系・検出系に熱的影響を与えることなく分光学的な測定をすることを可能にした小型高温流通試料測定用ユニット



【特許請求の範囲】

【請求項1】 流通系を通して被測定試料が注入される高温高压試料セル(R)を流通液冷型熱遮断ジャケット(B)内に配設することによって、高温高压にされた試料を、室温用分光光度計の光学系・検出系に熱的影響を与えることなく分光学的な測定をすることを可能にした小型高温流通試料測定用ユニット。

【請求項2】 高温高压試料セル(R)は、該試料セルの光学系(15,16,17あるいは15',16',17')および検出系(15',16',17'あるいは15,16,17)の光学窓となる部材(15,15')および前記光学系部材を固定し、流通のための被測定試料注入管(19)および試料排出管(20)が装着される装着部が設けられた、耐熱耐圧容器(14)により圍繞形成された高温高压試料室(C)を有することを特徴とする請求項1に記載の小型高温流通試料測定用ユニット。

【請求項3】 高温高压試料セル(R)は、その外周に熱伝導的に加熱部材(39)が配置されて流通液冷型熱遮断ジャケット(B)内に配設されていることを特徴とする請求項1または2に記載の小型高温流通試料測定用ユニット。

【請求項4】 加熱部材(39)および流通液冷型熱遮断ジャケット(B)には、高温高压試料セル(R)を室温分光光度計(9M)の光学系および検出係に光学的に接続する窓(9,9')と、高温高压試料流通のための被測定試料注入管(19)および試料排出管(20)を高温耐圧容器(14)に設けられた装着部に装着するための貫通口(10,26)が設けられていることを特徴とする請求項1、2、または3に記載の小型高温流通試料測定用ユニット。

【請求項5】 加熱部材(39)が電氣的加熱手段有するものであることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の小型高温流通試料測定用ユニット。

【請求項6】 流通液冷型熱遮断ジャケット(B)の本体(3B)および蓋(1)は、冷却液体が蛇行して流通する様に画定されていることを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の小型高温流通試料測定用ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、通常室温条件下で使用されている分光光度計の試料保持室の容積内に組み込むことが可能な、分光光度測定系に対して完全に熱遮断して被測定試料を高温高压状態で静置あるいは流通させながら測定することができる、流通型小型高温高压試料保持ユニットに関するものである。

【0002】

【従来の技術】試料の組成、状態などを紫外から可視光の領域の光を用いてその吸収スペクトルの吸収強度から該試料の成分の定量を、またスペクトルの形と吸収極大の位置から定性(同定)する分光測定装置は良く知られている。また、該分光測定を試料を静置した状態で行う

もの(回分型)および試料を測定系に連続的に供給して行うもの(流通型)は共に知られている。しかし、前記いずれの測定系も、試料の保持室や保持装置は、常温(室温)で測定することを想定しており、付属品をあまり必要としないのでスペース的に小さい。従って、高温加熱した試料を従来の室温分光光度計で測定しようとする試料の熱が分光光度計の光学系や検出系に流れ、光学系を構成する部品などに局部的加熱による歪み(光軸のずれ、光路長の変化など)を発生させ、その結果、測定値の信頼性を低下させてしまうという不都合があった。

【0003】該熱の流れを防止するために断熱材を入れても、例えば水の超臨界状態のような高温条件で長時間にわたり試料を測定する場合には、十分な断熱効果を得ることは到底できないというのが現状である。従って、前記超臨界水のような条件で試料を測定しようとする時は、光学系などに熱の伝達のないように、試料からの熱の影響を取り除くのに充分な空間、特に測定光学系に影響を与えないように暗室とした空間に試料保持室が配置されるようにすると共に、光学系などもそれにあうように特別に設置することが必要であった。このように、超臨界水など高温の試料を分光測定する系は、装置が複雑になるだけでなく、非常に大きな空間を必要とするという不都合がある。特に、試料を連続的に測定する流通法(フローインジェクション法)は、いろいろな装置の連続化と共にますます発展してきており、分光測定系においても高温(高压)試料を測定できる、特に市販の室温用分光光度計にセット可能な小型で簡易な流通型測定ユニットが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高温高压試料を分光測定する際の問題点をなくし、かつ市販の室温用分光光度計の試料保持室にセット可能で、超臨界水のような高温高压試料を流通法により測定できる小型の分光測定用試料保持ユニットを提供することにある。そこで、本発明者は、被測定試料を所望温度に保持する加熱手段を持ちながら、市販の室温用分光光度計の光学系などに熱を伝達しない小型高温流通試料測定用ユニットをどうしたら実現できるか鋭意検討した。その中で、被測定試料を超臨界水のような高温高压条件で保持することが可能な加熱手段を持つ高温高压試料セルを配設し、かつ高温高压試料セル全体を流通液冷型熱遮断ジャケット、例えば水が流通するジャケットを持つ箱体内に配設することにより、高温高压試料セル内を所望の高温条件に保ちつつ、外部に該加熱手段による熱を伝達することのないユニットを設計することができることを確認し、前記本発明の課題を解決した。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、流通系を通して被測定試料が注入される高温高压試料セル(R)を流通液冷型熱遮断ジャケット(B)内に配設することによ

て、高温高压にされた試料を、室温用分光光度計の光学系・検出系に熱的影響を与えることなく分光学的な測定をすることを可能にした小型高温流通試料測定用ユニットであり、好ましくは、高温高压試料セル(R)は、該試料セルの光学系(15,16,17あるいは15',16',17')および検出系(15',16',17'あるいは15,16,17)の光学窓となる部材(15,15')および前記光学系部材を固定し、流通のための被測定試料注入管(19)および試料排出管(20)が装着される装着部が設けられた、耐熱耐圧容器(14)により圍繞形成された高温高压試料室(C)を有することを特徴とする前記の小型高温流通試料測定用ユニットであり、より好ましくは、高温高压試料セル(R)は、その外周に熱伝達的に加熱部材(39)が配置されて流通液冷型熱遮断ジャケット(B)内に配設されていることを特徴とする前記各小型高温流通試料測定用ユニットであり、さらに好ましくは、加熱部材(39)および流通液冷型熱遮断ジャケット(B)には、高温高压試料セル(R)を室温用分光光度計(SM)の光学系および検出係に光学的に接続する窓(9,9')と、高温高压試料流通のための被測定試料注入管(19)および試料排出管(20)を高温耐圧容器(14)に設けられた装着部に装着するための貫通口(10,26)が設けられていることを特徴とする前記各小型高温流通試料測定用ユニットであり、一層好ましくは、加熱部材(39)が電気的加熱手段有するものであることを特徴とする前記各小型高温流通試料測定用ユニットであり、さらに一層好ましくは、流通液冷型熱遮断ジャケット(B)の本体(JB)および蓋(L)は、冷却液体が蛇行し、あるいは螺旋状に流通し、ジャケットの内壁面に全てに接する様に画定されることを特徴とする前記各小型高温流通試料測定用ユニットである。

【0006】

【本発明の実施の態様】本発明を図面を参照してより詳細に説明する。

A. 図1は、本発明の重要な部分をなす熱遮断を確実に構成を示すものである。JBは流通液冷型熱遮断ジャケット(B)を構成するジャケット本体であり、その一部分を切り欠いて示しており、Lは、流通液冷型熱遮断ジャケット(B)を構成するジャケット蓋の分解図である。該ジャケット本体JB内には蛇行する流路を画定するU字型仕切板(8)が配置されている。5,5',5''は該ジャケットの外側を形成する液冷ジャケット本体外壁の側板、上板、底板であり、6,6'はジャケットの内側を形成する液冷本体内壁の側板、底板であり、これらの外壁と内壁の間の空間に冷却液体を流通させる流路がU字型仕切板(8)を用いて形成される。該ジャケットの蓋Lにも冷却液体を流通蛇行させる流路が作られている。流通冷却液体は前後、左右および底部のジャケット本体JBに液体注入口(1)から流入され、流出口(2)から排出される。更に該ジャケット蓋Lにおいては、液体注入口(3または4)から流入され、流出口(4または3)から流出

される。流通液冷型熱遮断ジャケット(B)の一方の対向する側壁には市販の室温分光光度計の光学系および検出系に光学的に結合させる窓(9,9') (38,38'は熱遮断石英板、13,13'熱遮断石英板ホルダーである)が設けられている。流通液冷型熱遮断ジャケット(B)内には、図3および図4に説明されている加熱部材(電気炉39)、および該加熱部材内に配置された図2に説明される高温高压試料セル(R)が一体として配置され(図3、4参照)、固定部材(37)、例えば金属ベルトで固定され、次いで、冷却液体が蛇行するジャケット本体JBにジャケットの蓋Lを固定することにより、本発明の小型高温流通試料測定用ユニットの主たる構造が組み立てられる。流通液冷型熱遮断ジャケット(B)を形成しているジャケット本体JBの底部およびジャケット蓋Lには、それぞれ被測定試料注入および排出管(19,20)を加熱部材(39)を貫通して高温高压試料セル(R)の高温耐圧容器(14)に装着するための貫通口(26,10)が設けられている。

【0007】B. 図2A, Bは、本発明の流通試料セルを構成する高温高压試料セル(R)を説明するものである。図2Aは該セル(R)を中心軸を含む垂直面で切断した断面図であり、図2Bは右側面図である。図2Aは、被測定試料注入管(19)および該試料排出管(20)が装着された状態を説明しており、注入される被測定試料は、光学窓となる部材(15,15')、例えばサファイヤからなる窓部材(該部材には、更に必要に応じてサファイヤ窓キャップ(18,18')がはめられている。)と耐熱耐圧容器(14)により構成された高温高压試料室(C)内に静止(ストップtoフローした試料など)または連続流通して保持され、最終的には排出管(20)から排出される。該窓部材は窓ブラグ(16,16')の上に固定され、これらの間で圧力のシールを形成し、該窓ブラグは窓押しねじ(17,17')により高温耐圧容器(14)に押し付けて固定され、圧力の封止がなされている[15,15',16,16',17,17'は高温高压試料セル(R)の光学系を構成する]。耐熱耐圧容器(14)には、高温高压試料室(C)内の温度を監視するための温度測定装置、例えば熱電対を挿入できる孔(21)が設けられている。

【0008】C. 図3は、本発明の小型高温流通試料測定用ユニットが市販の室温分光光度計の試料保持室スペース(22、ハッチで囲む部分)に配置され、該測定用ユニットの高温高压試料室(C)まで高温高压状態、例えば水の超臨界状態を実質的に保持して供給する熱遮断ジャケット本体JB壁、および加熱部材(39)を貫通し前記測定ユニットの耐熱耐圧容器(14)の管装着部に取付けられる試料注入管(19)が装着された状態のものを、高温高压試料セル(R、図2参照)の中心軸を含む垂直面で切断した断面図である。ここで、被測定試料、例えば超臨界状態(臨界液体には水のほかに多くの有機液体が含まれる。)で反応する試料、すなわち試薬供給部

(S1,S2)から試料導入管(19)を経て供給される試薬を超臨界状態で混合する混合室(30)(混合室加熱炉(32)を備えている)を経て送られてくる試料は前記試料注入管(19)により該測定用ユニットの高温高圧試料セル(R)内の高温高圧試料室(C)に注入される。これにより、本発明の小型高温流通試料測定用ユニットが、市販の室温用分光光度計(SM)の試料保持室(22)スペースに装着されて測定を行う様子が理解できるであろう。試料注入管(19)にも、小型高温流通試料測定用ユニットと同様に、被測定試料を所望の測定温度に保持し、かつ該試料による熱が外部の光学系、検出系などに伝達しないように、試料注入管用保温用加熱部材(25)および試料注入管用流通液冷型熱遮断ジャケット(23)が配置されている。また、試料排出管(20)にも試料による熱が外部の光学系、検出系などに伝達しないように試料排出管用流通液冷型熱遮断ジャケット(24)が配置されている。このように、本発明の小型高温流通試料測定用ユニット、試料注入管(19)および試料排出管(20)を備えた光学系測定装置を用いれば、市販の室温用分光光度計内に配置された光学系、検出系などへの熱の伝達が完全に遮断された条件において加熱された静置試料および流通試料を測定できる。また、前記完全な熱遮断をしながら、前記光学測定に必要な十分な光路長を持つ高温高圧試料セル(R)の設計を可能とすることができた。

【0009】D. 図4は、本発明の小型高温流通試料測定用ユニット(一部流通系を除く)を取り出して説明するものである。この図も高温高圧試料セル(R、図2参照)の中心軸を含む垂直面で切断した断面図である。ここでは加熱部材(39)の構造を、加熱手段としてニクロム線を用いた一具体例によって明確にしている。

【0010】E. 図5は、流通系である試料注入管(19)および試料排出管(20)を備えた、本発明の小型高温流通試料測定用ユニットを、市販の室温用分光光度計(SM)内に配置した場合の全体の概略を説明するもので、被測定試料供給側には被測定試料を高圧で供給するための高圧発生ポンプ(40)が配置され、測定済み試料の排出側には、高温高圧試料室(C)内の圧力を所望の圧力に調整、維持するための背圧制御弁(41)が設けられている。

【0011】

【実施例】実施例1

本発明の、試料注入管(19)および試料排出管(20)を備えた小型高温流通試料測定用ユニットを、市販の室温用分光光度計(SM)内に配置し、試料として塩化ニッケル(NiCl_2)および硫酸ニッケル(NiSO_4)水溶液を用いて、水の超臨界条件が維持できる圧力(50MPa)に保ち(水の超臨界点は約22MPa、374℃)、温度を24、100、200、300、350、400および430℃に変えたときの超臨界水中の NiCl_2 (実線)、および NiSO_4 (破線)イオン状態を反映するスペ

クトルを、室温用分光光度計を用いて、試料流通条件下で測定した結果を示すものである。これらの結果は安定した高温高圧状態で信頼性のある測定結果が得られていることを示している。

【0012】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の小型高温流通試料測定用ユニットは、市販の室温用分光光度計内に配置して、該室温用分光光度計の光学系、検出系などに熱的影響を及ぼすことなく、簡易に高温高圧条件下における反応などの光学計測による分析を可能にしたという優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の熱遮断を確実にする流通液冷型熱遮断ジャケット(B)〔ジャケット本体J Bおよびジャケット蓋 L〕の一部切り欠き立体斜視図

【図2】 本発明の小型高温流通試料測定用ユニットを構成する高温高圧試料セル(R)

【図3】 本発明の小型高温流通試料測定用ユニットを市販の室温用分光光度計(SM)の試料保持室スペース(ハッチで囲む部分)に配置した状態を、光軸を含む垂直面での断面図として図示したもの

【図4】 本発明の小型高温流通試料測定用ユニット主要部の詳細断面図

【図5】 本発明の、試料注入管(19)および試料排出管(20)を備えた小型高温流通試料測定用ユニットを、市販の室温用分光光度計(SM)内に配置した場合の概念図

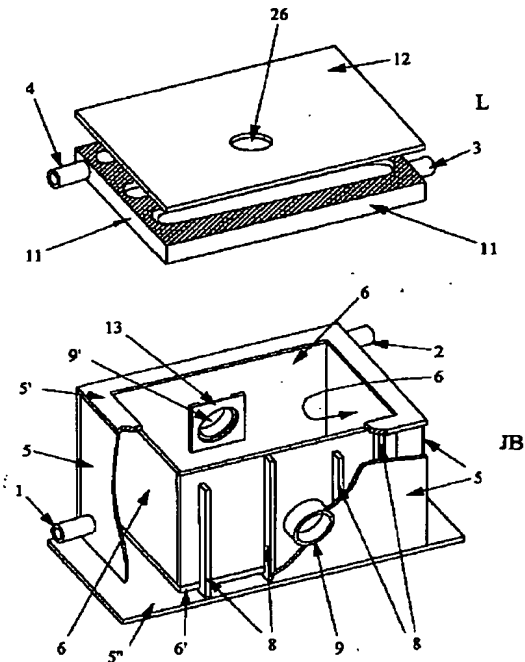
【図6】 超臨界水に溶かした NiCl_2 (実線)および NiSO_4 (破線)の吸収スペクトルを、本発明装置を用いて測定したもの

【符号の説明】

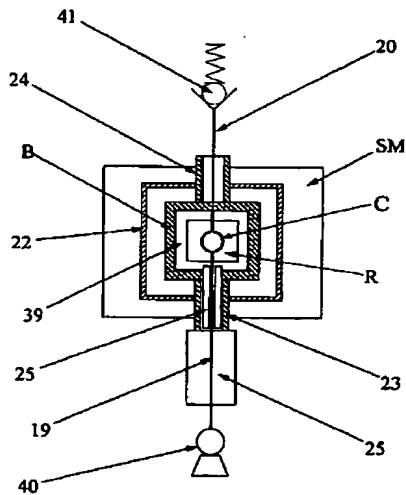
1. 流通液冷型熱遮断ジャケット本体冷却液注入口
2. 流通液冷型熱遮断ジャケット本体冷却液出口
3. 流通液冷型熱遮断ジャケット蓋冷却液入(出)口
4. 流通液冷型熱遮断ジャケット蓋冷却液出(入)口
- 5, 5'. 流通液冷型熱遮断ジャケット本体外壁, 上板, 底板
- 6, 6'. 流通液冷型熱遮断ジャケット本体内壁側板, 底板
8. U字型仕切板
- 9, 9'. 光路(光学系、検出系の光学窓)
10. 試料注入管貫通口
11. 流通液冷型熱遮断ジャケット蓋本体
12. 流通液冷型熱遮断ジャケット蓋上板
- 13, 13'. 熱遮断用石英板ホルダー
14. 耐熱耐圧容器
- 15, 15'. 光学窓(サファイアやダイヤモンドなど)
16. 窓ブラグ
- 17, 17'. 窓ブラグ押しネジ
- 18, 18'. 光学窓キャップ
19. 被測定試料注入管
20. 試料排出管
21. 熱電対用穴
22. 市販の室温用分光光度計の試料保持室
23. 試料注入管用流通液冷型熱遮断ジャケット
24. 試料排出管用流通液冷型熱遮断ジャケット
25. 試料注入管保温用加熱部材(電気炉)
26. 試料排出管貫通口
- 29, 29'. 試料入・排出管用流通液冷型熱遮断ジャケット固定ボルト
30. 試

料混合室 31. 予備加熱試料導入管 32. 混合室加熱
 炉 33. 予備加熱試料混合室温度測定用熱電対 34.
 床 35. 高温電気絶縁体 36. 電気炉発熱体(例えば
 ニクロム線やタングステン線など) 37. 固定部材(フレ
 キシブルな金属ベルトなど) 38, 38'. 熱遮蔽用石英窓
 39. 加熱部材 40. 高圧力発生ポンプ 41. 背圧制*

【図1】

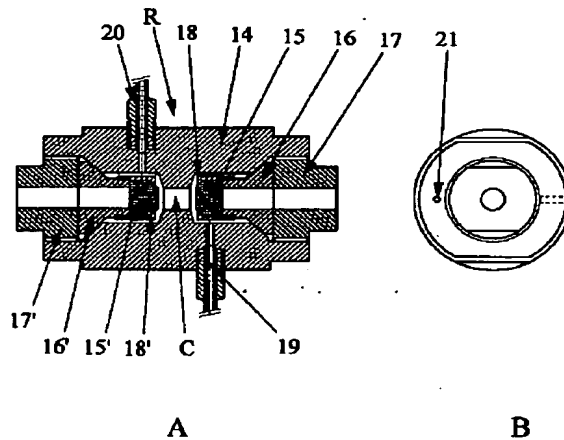


【図5】



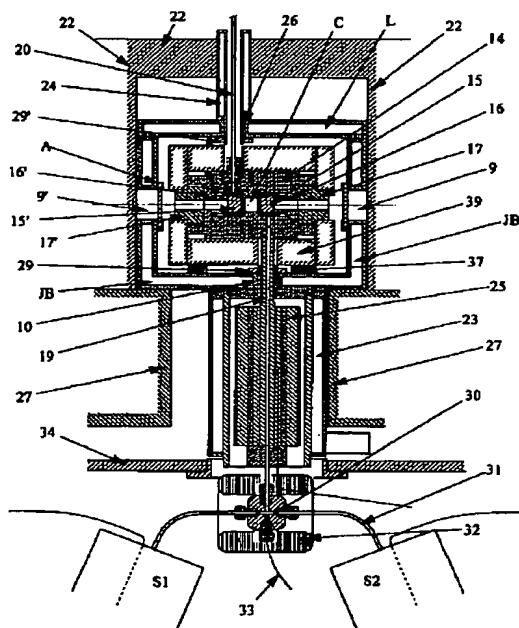
* 御弁 A. 加熱試験時温度測定点 C. 高温高圧試料室
 B. 流通液冷型熱遮断ジャケット JB. 流通液冷型熱
 遮断ジャケット本体 L. 流通液冷型熱遮断ジャケット
 蓋 R. 高温高圧試料セル S1, S2. 試薬供給予備加熱
 部 SM. (市販の)室温用分光光度計

【図2】

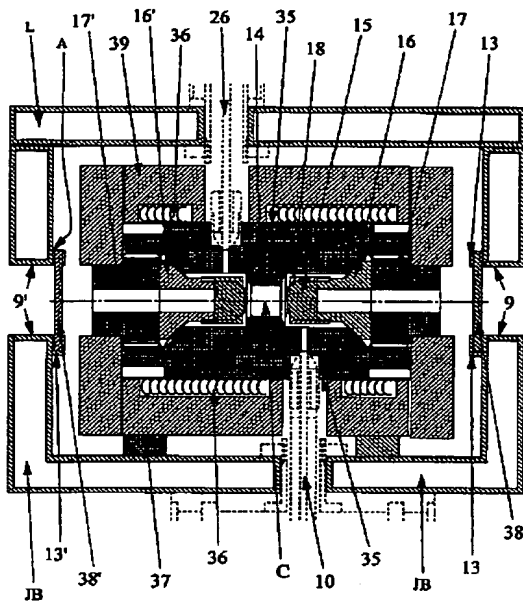


BはAを右方向より見る

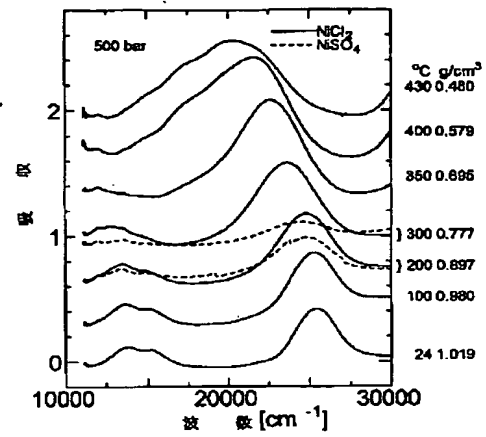
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G 0 1 N 21/01

G 0 1 N 21/05

21/05

21/27

Z

// G 0 1 N 21/27

1/28

Y